

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. März 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/21143 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/08773**

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. September 2000 (08.09.2000)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
199 44 527.3 17. September 1999 (17.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]**; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NAUMANN, Frank [DE/DE]**; Urdenbacher Allee 57, 40593 Düsseldorf (DE).

ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, 40723 Hilden (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE]; Wuppertalstrasse 84b, 51381 Leverkusen (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, 40595 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

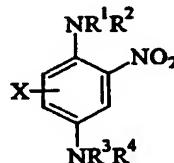
Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF 2-NITRO-P-PHENYLENE DIAMINE DERIVATIVES AS DIRECT COLORANTS

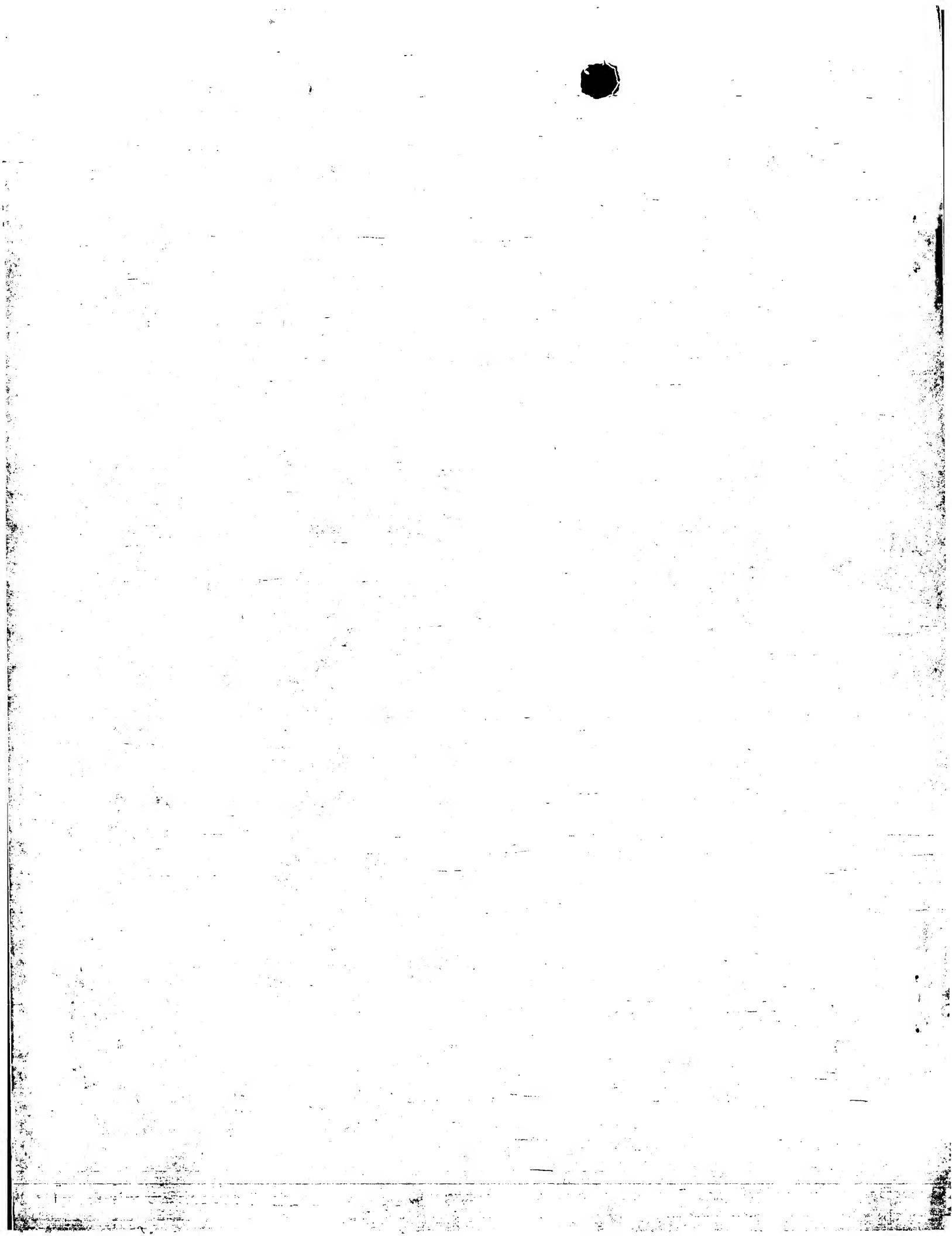
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON 2-NITRO-P-PHENYLENDIAMINDERIVATEN ALS DIREKTZIEHENDE FARBSTOFFE



WO 01/21143 A1

(57) Abstract: The invention relates to the use of 2-nitro-p-phenylene diamine derivatives of formula (I), wherein R¹ to R⁴ independently represent hydrogen, a C₁₋₄ hydroxyalkyl group or a saturated, a mono- or polyunsaturated C₅ ring that is optionally substituted with a C₁₋₄ alkyl group, a halogen atom, a hydroxy group and/or an amino group, and X represents hydrogen or a halogen atom, with the proviso that at least one of the substituents R¹ to R⁴ is a C₅ ring, as a direct colorant for shifting dyes and colorations to the red range. The invention also relates to agents for coloring keratin fibers that contain said direct colorant.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 2-Nitro-p-Phenylendiaminderivaten der Formel (I), in der R¹ bis R⁴ voneinander unabhängig stehen für Wasserstoff, eine C₁₋₄-Hydroxy alkylgruppe oder einen gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten C₅-Ring, der gegebenenfalls mit einer C₁₋₄-Alkylgruppe, einem Halogenatom, einer Hydroxygruppe und/oder einer Aminogruppe substituiert sein kann, und X steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten R¹ bis R⁴ ein C₅-Ring ist, als direktziehender Farbstoff zur Verschiebung von Haarfärbungen und -tonungen in den Rotbereich sowie Mittel zur Färben von keratinischen Fasern, die diesen enthalten.



„Verwendung von 2-Nitro-p-phenylen diaminderivaten als direktziehende Farbstoffe“

Die Erfindung betrifft die Verwendung von 1-(N-cyclopentylamino)-2-nitro-4-amino-benzol in Haarfärbe- und Haartönungsmitteln zur Verschiebung der Nuancen in den Rotbereich sowie entsprechende Mittel.

Zubereitungen zum Tönen und Färben von Haaren sind ein wichtiger Typ von kosmetischen Mitteln. Sie können dazu dienen, die natürliche Haarfarbe gemäß den Wünschen der entsprechenden Person leicht oder stärker zu nuancieren, eine gänzlich andere Haarfarbe zu erzielen oder unerwünschte Farbtöne, wie beispielsweise Grautöne, zu überdecken. Übliche Haarfärbemittel werden, je nach gewünschter Farbe bzw. Dauerhaftigkeit der Färbung, entweder auf Basis von Oxidationsfarbstoffen oder auf Basis von direktziehenden Farbstoffen formuliert. Häufig werden auch Kombinationen von Oxidationsfarbstoffen und direktziehenden Farbstoffen zur Erzielung spezieller Nuancen eingesetzt.

Gute Farbstoffe zeichnen sich durch hohe Farbstärke aus. Weiterhin sind gute Schweiß-, Wasch- und Lichthechtheit gewünscht. Ferner sollten sie in toxikologischer und dermatologischer Einsicht unbedenklich sein. Es ist auch von Vorteil, wenn die Substanzen eine hohe Löslichkeit in verschiedenen Basisformulierungen besitzen.

Färbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen führen zu brillanten und dauerhaften Farbtönen. Sie bedingen allerdings den Einsatz starker Oxidationsmittel, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid-Lösungen. Dies kann das zu färbende Haar schädigen. Diesen Schädigungen muß dann mit entsprechenden Pflegeprodukten entgegengewirkt werden. Außerdem können Kontakte der Haut mit diesen Färbemitteln bei sehr empfindlichen Personen zu unerwünschten Reaktionen führen.

Färbemittel auf der Basis direktziehender Farbstoffe kommen ohne Oxidationsmittel aus und können bei pH-Werten im Bereich des Neutralpunktes formuliert werden. Ein wesentlicher Nachteil der Färbemittel auf Basis direktziehender Farbstoffe ist die geringe Wasch-

echtheit der erzielten Färbungen. Das Aufziehvermögen der Farbstoffmoleküle auf das Haar sowie der Glanz der gefärbten Haare können in vielen Fällen ebenfalls nicht voll befriedigen.

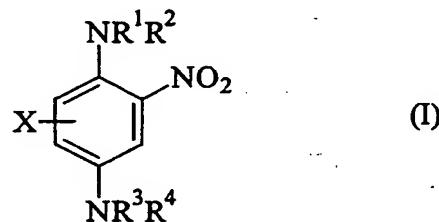
Als direktziehende Farbstoffe werden häufig 2-Nitro-p-phenylen diaminderivate verwendet. Diese Derivate sind jedoch häufig in Wasser nur unzureichend löslich oder dispergierbar. Wenn der Farbstoff im Färbemedium nicht solubilisierbar ist, führt dies zu ungleichmäßigen Färbungen und es besteht ein hohes Risiko, nur schwache Ausfärbungen zu erreichen.

Zur Verbesserung der Egalisierung sowie zur Erweiterung des Nuancenspektrums werden direktziehende Farbstoffe häufig auch in Oxidationshaarfarben eingesetzt. Allerdings weisen die üblicherweise eingesetzten direktziehenden Farbstoffe nur eine geringe Stabilität gegen Reduktions- und Oxidationsmittel auf.

Zur Erzielung modischer Tönungen ist es notwendig, rote Farbtöne zu erzielen. Daher werden stets neue direktziehende Farbstoffe gesucht, die die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweisen und gleichzeitig intensive Ausfärbungen im Rotbereich ergeben.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bestimmte 2-Nitro-p-phenylen diaminderivate die an direktziehende Farbstoffe gestellten Anforderungen in einem hohen Maße erfüllen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von 2-Nitro-p-Phenylen diaminderivaten der Formel (I),



in der R¹ bis R⁴ voneinander unabhängig stehen für Wasserstoff, eine C₁₋₄-Hydroxyalkylgruppe oder einen gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten C₅-Ring, der ge-

benenfalls mit einer C_{1-4} -Alkylgruppe, einem Halogenatom, einer Hydroxygruppe und/oder einer Aminogruppe substituiert sein kann, und X steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten R^1 bis R^4 ein C_5 -Ring ist, als direktziehender Farbstoff zur Verschiebung von Haarfärbungen und -tönungen in den Rotbereich.

Unter einer Verschiebung der Haarfärbungen und -tönungen in den Rotbereich wird erfindungsgemäß verstanden, daß die Verbindungen der Formel (I) einen rötlichen Beitrag zur Gesamtfärbung leisten. Dies äußert sich durch einen stärker positiven a-Wert der Färbung im CIELAB-Farbraum. Erfindungsgemäß kann dies auch verwirklicht sein, wenn die Gesamtfärbung selber kein Rot/Braunton, sondern beispielsweise eine schwarze Nuance ist.

Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten, C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylgruppen. Eine Methylgruppe ist besonders bevorzugt. Als bevorzugte Beispiele für eine C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylgruppe können eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden, eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für ein Halogenatom sind erfindungsgemäß ein F-, ein Cl- oder ein Br-Atom, ein Cl-Atom ist besonders bevorzugt. Bevorzugte C_5 -Ringe sind der Cyclopentyring sowie dessen methyl-, hydroxy- oder amino-substituierten Derivate. Der unsubstituierte Cyclopentyring ist besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen die Reste R^2 bis R^4 für Wasserstoff stehen. Dennoch sind auch Verbindungen der Formel (I), bei denen R^1 und R^3 jeweils für einen Ringsubstituenten stehen, und Verbindungen, bei denen einer der Reste R^1 oder R^3 für ein Ringsystem und der andere der Reste R^1 oder R^3 für eine 2-Hydroxyethylgruppe stehen, bevorzugt.

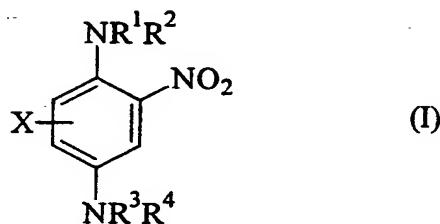
Bevorzugt sind ferner Verbindungen der Formel (I), die einen Chlorsubstituenten (X) an der Position 3, 5 oder 6 tragen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen X für ein Wasserstoffatom steht.

Eine ganz besonders bevorzugte Verbindung der Formel (I) ist 1-(N-cyclopentylamino)-2-nitro-4-aminobenzol.

Verbindungen der Formel (I) zum Färben und Tönen keratinischer Fasern sind bereits aus der GB-1 206 491 bekannt. Dieser sehr allgemeinen Schrift sind aber keinerlei Hinweise auf die hervorragenden färberischen Eigenschaften, insbesondere auf die brillanten roten Färbungen, der hier beanspruchten C₅-Ringverbindungen zu entnehmen.

Ein zweiter Gegenstand sind ferner Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, die als direktziehenden Farbstoff mindestens ein 2-Nitro-p-Phenylen-diaminderivat der Formel (I),



in der R¹ bis R⁴ voneinander unabhängig stehen für Wasserstoff, eine C₁₋₄-Hydroxyalkylgruppe oder einen gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten C₅-Ring, der gegebenenfalls mit einer C₁₋₄-Alkylgruppe, einem Halogenatom, einer Hydroxygruppe und/oder einer Aminogruppe substituiert sein kann, und X steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten R¹ bis R⁴ ein C₅-Ring ist, enthalten.

Zur Erläuterung der bevorzugten Verbindungen der Formel (I) sei an dieser Stelle explizit auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform dieses Gegenstandes der Erfindung handelt es sich um solche Mittel, die nur eine vorübergehende Färbung der Faser bewirken sollen. Solche Mittel werden häufig als Tönungsmittel bezeichnet. Diese Ausführungsform umfaßt beispielsweise auch solche Haarbehandlungsmittel, mit denen die Haare nicht nur

vorübergehend gefärbt, sondern auch zu einer bestimmten Frisur gestylt werden sollen. In diesem Falle spricht man von Tönungsfestigern.

Da solche Mittel üblicherweise ohne die Zuhilfenahme von oxidierenden Komponenten, insbesondere Wasserstoffperoxid, formuliert werden, können die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform frei von Oxidationsfarbstoffvorprodukten sein.

Wenngleich die Verbindungen gemäß Formel (I) auch als alleinige Farbstoffkomponente eingesetzt werden können, so enthalten die Mittel gemäß dieser Ausführungsform bevorzugt noch mindestens einen weiteren Farbstoff vom Typ der Direktzieher.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylen diamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoësäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe, bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe, wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Weitere in den erfindungsgemäßen Färbemitteln enthaltene Farbstoffkomponenten können auch Indole und Indoline, sowie deren physiologisch verträgliche Salze, sein. Bevorzugte Beispiele sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihy-

droxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol. Weiterhin bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin.

Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den beanspruchten Mitteln um Haarfärbemittel für die dauerhafte Färbung der Haare. Diese Mittel enthalten mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Typ der Entwickler. Diese, in der Regel farblosen, Verbindungen reagieren unter der Einwirkung von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff, gegebenenfalls mit Hilfe spezieller Enzyme oder Metallionen als Katalysator, mit sich unter der Ausbildung der gewünschten Farbstoffe. Insbesondere zur Ausbildung natürlicher Haarfärbetöne werden aber in der Regel Kombinationen von mehreren Entwicklerkomponenten eingesetzt. Weiterhin werden in der Regel zusätzlich sogenannte Kuppler eingesetzt, die unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln mit den Entwicklerkomponenten reagieren, was zu neuen Farben bzw. einer Nuancierung der Farbe führt. Erfindungsgemäß kann sowohl eine Kupplerkomponente als auch mehrere Kupplerkomponenten in Kombination mit einer oder mehreren Entwicklerkomponenten eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, Bis-(4-aminophenyl)amin, 4-Amino-3-fluorophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 931 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

Besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind erfindungsgemäß p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin und 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoësäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihy-

droxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,

- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Amino-benzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxy-indol,
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylen-dioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

Erfnungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind ferner 3-Dimethylaminophenol, 2,4-Dihydroxyanilin, 8-Amino-6-methoxy-chinolin, 2-Amino-5-naphthol-1,7-disulfon-säure, 3,5-Diaminobenzamid, 3-Methylsulfonylamino-2-methylanilin, 5,6-Dihydroxy-benzimidazol, 2,2'-Dihydroxybenzylamin, 3,5,3',5'-Tetraamino-2,2'-dimethoxy-diphenyl, 3,5-Diamino-p-chlorbenzotrifluorid, 4-Methyl-3-aminophenol, 2,4-Diamino-3-chlor-phenol, 1-Amino-3-di-(2-hydroxyethylamino)-4-ethoxybenzol, 2,4-Dimethylresorcin, Bis-(2,4-diaminophenoxy)-methan, 2,6-Bis-(hydroxyethyl)-pyridin, 4-Hydroxy-3-methoxy-benzylalkohol, 8-Hydroxychinolin, 4-Hydroxy-3-methoxy-benzylamin, 4-Ethylresorcin, 2-Methylthio-5-aminophenol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methylphenol, 2,6-Dimethoxy-3-aminophenol und 2,6-Diamino-3-methylthiotoluol.

Erfnungsgemäß besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methyl-resorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Erfnungsgemäß können solche Entwickler- und Kupplerkomponenten, die für die Ausbildung der Färbung keine Oxidationsmittel außer Luftsauerstoff benötigen, bevorzugt sein.

Die erfungsgemäßen Mittel dieser Ausführungsform können, außer den Verbindungen gemäß Formel (I), den Entwickler und gegebenenfalls Kupplerkomponenten gewünsch-

tenfalls zur Nuancierung noch weitere direktziehende Farbstoffe enthalten. Es sei an dieser Stelle auf die oben angegebene Auflistung verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Färbemittel ohne die Oxidationsmittelzubereitung. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 enthalten sein können.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel, insbesondere, wenn sie noch konditionierende oder festigende Eigenschaften aufweisen sollten, weiterhin anionische, nichtionogene oder insbesondere kationische Polymere.

Als konditionierende Wirkstoffe geeignete kationische Polymere enthalten innerhalb des Polymergerüstes kationische Gruppen. Diese Gruppen können Teil der Polymerkette sein, sie können sich aber auch in Seitenketten befinden, die über Zwischenglieder mit einer Hauptkette verbunden sind. Übliche kationische Gruppen enthalten quartäre Stickstoff- oder Phosphoratome. Gruppen mit quartären Stickstoffatomen sind dabei bevorzugt. Die quartären Stickstoffatome können dabei sowohl 4 unterschiedliche oder z. T. gleiche Substituenten tragen, als auch Teil eines Ringsystems sein. Bevorzugte kationische Gruppen sind Ammonium- und Imidazoliumgruppen.

Beispiele für solche Polymere sind:

- quaternierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats- und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoalkylmethacrylat-Copolymere sowie das Vinylpyrrolidon-Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat® 734, Gafquat® 755 bzw. Gafquat® HS100 im Handel erhältlich.
- Copolymerisate des Vinylpyrrolidons mit Vinylimidazoliummethochlorid, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Acrylsäure sowie Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat® 100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)), Merquat® 550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) und Merquat® 280 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrysäure-Copolymer im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- quaternierte Guar-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Cosmedia Guar® und Jaguar® im Handel erhältlich sind. Bevorzugte Guar-Derivate sind beispielsweise Cosmedia Guar® C-261 und Jaguar® C 13-S.
- Kationisch derivatisierte Silikonöle, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilyl-

amodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

- Chitosan und dessen Derivate
- quaternierter Polyvinylalkohol

sowie die unter den Bezeichnungen

- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Besonders bevorzugt sind kationische Polymere der vier erstgenannten Gruppen, ganz besonders bevorzugt sind Polyquaternium-2, Polyquaternium-10 und Polyquaternium-22.

Bevorzugt sind die kationischen Polymeren in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 0,1 - 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten.

Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind bevorzugte nichtionische Polymere.
- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.
- Schellack
- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden.

Beispiele für geeignete anionische Polymere sind:

- Copolymeren der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder deren Ester mit C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Pemulen® vertrieben werden.
- Polymere und Copolymeren der Crotonsäure mit Estern und Amiden der Acryl- und der Methacrylsäure, wie Vinylacetat-Crotonsäure- und Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Copolymere. Verbindungen dieser Art sind unter den Markenbezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel; die Produkte Luviset® CA-66 und Luviset® CAP können bevorzugt sein.
- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden, sowie Methacrylsäure/Ethylacrylat/t-Butylacrylat-Terpolymere, die unter der Bezeichnung Luvimer® 100P (BASF) vertrieben werden.

Die Verwendung von anionischen, nichtionogenen oder kationischen Polymeren kann in solchen Haarfärbemitteln bevorzugt sein, die frei von Oxidationsfarbstoffvorprodukten sind.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel und Tönungsmittel werden die direktziehenden Farbstoffe und gegebenenfalls die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel und Tönungsmittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Mittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylsethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen;
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C₈-C₂₂-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO⁽⁻⁾- oder -SO₃⁽⁻⁾-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈₋₁₈-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂₋₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈₋₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfundungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfundungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearyltrimidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus. Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoxylalkyl-ammoniummethosulfate sowie die unter dem Warenzeichen Dehyquart® vertriebenen Produkte wie Dehyquart® AU-46.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel bevorzugt noch einen konditionierenden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die von kationischen Tensiden, kationischen Polymeren, Alkylamidoaminen, Paraffinölen, pflanzlichen Ölen und synthetischen Ölen gebildet wird, enthalten.

Kationische Polymere können bevorzugte konditionierende Wirkstoffe sein. In diesem Zusammenhang sei auf die oben genannten Polymere verwiesen.

Als konditionierende Wirkstoffe weiterhin geeignet sind Silikonöle, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200, DC 344, DC 345 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion

(enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ebenfalls einsetzbar als konditionierende Wirkstoffe sind Paraffinöle, synthetisch hergestellte oligomere Alkene sowie pflanzliche Öle wie Jojobaöl, Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl.

Gleichfalls geeignete haarkonditionierende Verbindungen sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaline.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginat, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Soja-protein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöl, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,

- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Es ist prinzipiell möglich, die erfindungsgemäßen Mittel so zu formulieren, daß sie entweder auf dem Haar verbleiben oder wieder aus dem Haar ausgespült werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Mittel so formuliert, daß sie auf dem Haar verbleiben können. Dies ist insbesondere bei sogenannten Tönungsmitteln der Fall, aber auch bei Mitteln, die außerdem eine festigende Funktion ausüben sollen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

Beispiele

1. Herstellung

Eine Mischung aus 23,6g (0,151mol) 4-Fluor-3-nitroanilin, 12,9g (0,151mol) Cyclopentylamin und 12,7g (0,151mol) Natriumhydrogencarbonat wurden in 25ml Wasser und 100ml 2-Propanol für 3h refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Rückstände abfiltriert und das Filtrat mit Chloroform extrahiert. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 20%iger Salzsäure umkristallisiert. Es wurde ein goldfarbener Feststoff erhalten, der bei 200°C schmilzt.

2. Haarfärbecremes mit direktziehendem Farbstoff

Teilmischung A

Cetearylalkohol	1,00 g
Fettalkoholgemisch auf Basis von Kokosnußöl	1,00 g
Akypo® RLM 45N ¹	1,10 g
p-Hydroxybenzoësäurepropylester	0,05 g
p-Hydroxybenzoësäuremethylester	0,15 g
Wasser	70,00 g

¹ Laurylalkohol mit ca. 4,5mol Ethylenoxid-Essigsäure-Natriumsalz (ca.82% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth-6 Carboxylate) (KAO, Chem-Y)

Die Substanzen wurden bei 80°C aufgeschmolzen, mit 80°C heißem Wasser vermischt und unter starkem Rühren emulgiert. Danach wurde die Emulsion unter schwachem Rühren abgekühlt.

Teilmischung B

Ammoniumsulfat	1,00 g
Farbstoff(e)	siehe Tabelle I
Ammoniak (25%ige Lösung)	ad pH=9,0
Wasser	10,00 g

Die Farbstoffe wurde in 50°C heißem Wasser unter Zugabe von Ammoniumsulfat und Ammoniak gelöst.

Die Farbstofflösung (Teilmischung B) wurde zur Emulsion (Teilmischung A) gegeben, mit Ammoniak auf pH=9 eingestellt und mit Wasser auf 100 g aufgefüllt. Es wurde bis zum Erreichen der Raumtemperatur weitergerührt.

Die so erhaltene Färbecreme wurde auf 5cm lange Strähnen standardisierten, zu 80% ergraut, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaares aufgetragen, und dort 30 Minuten bei 32°C belassen. Danach wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Das Ergebnis der Färbeversuche ist der Tabelle I zu entnehmen.

Direktziehender Farbstoff	Nuance des gefärbten Haares
1,00g 1-(N-cyclopentylamino)-2-nitro-4-aminobenzol	Tiefmagenta
0,10g 1-(N-cyclopentylamino)-2-nitro-4-aminobenzol 0,50g HC Blue No.2	Parmalila
0,40g 1-(N-cyclopentylamino)-2-nitro-4-aminobenzol 0,25g HC Yellow 4	Granatbraun

3. Haarfärbecreme mit direktziehendem Farbstoff

Teilmischung A

Hydrenol® D ¹	6,0 g
Lorol® techn. ²	2,0 g
Cremophor® A25 ³	2,0 g
Wasser	60,00 g

¹ C₁₆₋₁₈-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol) (HENKEL)

² C₁₂₋₁₈-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (HENKEL)

³ Talgalkohol mit ca. 25 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-25) (HENKEL)

Die Substanzen wurden bei 80°C aufgeschmolzen, mit 80°C heißem Wasser vermischt und unter starkem Rühren emulgiert. Danach wurde die Emulsion unter schwachem Rühren abgekühlt.

Teilmischung B

Ammoniumsulfat	1,00 g
1-(N-cyclopentylamino)-2-nitro-4-aminobenzol	0,10g
Violet-1,4 D	0,45g
HC Blue 2	0,15g
HC Red 3	0,10g
Ammoniak (25%ige Lösung)	ad pH=9,0
Wasser	10,00 g

Die Farbstoffe wurde in 50°C heißem Wasser unter Zugabe von Ammoniumsulfat und Ammoniak gelöst.

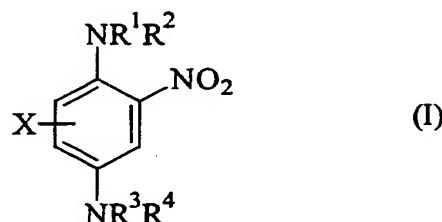
Die Farbstofflösung (Teilmischung B) wurde zur Emulsion (Teilmischung A) gegeben, mit Ammoniak auf pH=9 eingestellt und mit Wasser auf 100g aufgefüllt. Es wurde bis zum Erreichen der Raumtemperatur weitergerührt.

Die so erhaltene Färbecreme wurde auf 5cm lange Strähnen standardisierten, zu 80% ergraut, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaares aufgetragen, und dort 30 Minuten bei 32°C belassen. Danach wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Die Strähne wies eine dunkelviolette Färbung auf.

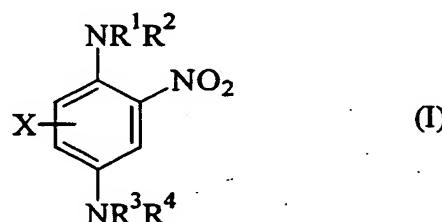
Patentansprüche

1. Verwendung von 2-Nitro-p-Phenylendiaminderivaten der Formel (I),



in der R¹ bis R⁴ voneinander unabhängig stehen für Wasserstoff, eine C₁₋₄-Hydroxyalkylgruppe oder einen gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten C₅-Ring, der gegebenenfalls mit einer C₁₋₄-Alkylgruppe, einem Halogenatom, einer Hydroxygruppe und/oder einer Aminogruppe substituiert sein kann, und X steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten R¹ bis R⁴ ein C₅-Ring ist, als direktziehender Farbstoff zur Verschiebung von Haarfärbungen und -tönungen in den Rotbereich.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X für Wasserstoff steht.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R² bis R⁴ für Wasserstoff stehen.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) 1-(N-cyclopentylamino)-2-nitro-4-aminobenzol ist.
5. Mittel zum Färben und Tönen keratinischer Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß es als direktziehenden Farbstoff mindestens ein 2-Nitro-p-Phenylendiaminderivat der Formel (I),



in der R¹ bis R⁴ voneinander unabhängig stehen für Wasserstoff, eine C₁₋₄-Hydroxy-alkylgruppe oder einen gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten C₅-Ring, der gegebenenfalls mit einer C₁₋₄-Alkylgruppe, einem Halogenatom, einer Hydroxygruppe und/oder einer Aminogruppe substituiert sein kann, und X steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten R¹ bis R⁴ ein C₅-Ring ist, enthält.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß X für Wasserstoff steht.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß R² bis R⁴ für Wasserstoff stehen.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) 1-(N-cyclopentylamino)-2-nitro-4-aminobenzol ist.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen weiteren direktziehenden Farbstoff enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es frei von Oxidationsfarbstoffvorprodukten ist.
11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es auf dem Haar verbleibt.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein haarfestigendes Mittel handelt.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin mindestens eine Entwicklerkomponente enthält.
14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerkomponente ausgewählt ist aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin und 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

15. Mittel nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin eine Kupplerkomponente, ausgewählt aus der Gruppe, die von 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin gebildet wird, enthält.
16. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin ein anionisches, nichtionogenes oder kationisches Polymer enthält.
17. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Tensid enthält.
18. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine konditionierende Komponente enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 00/08773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 349 118 A (COSMITAL FRIBOURG) 27 March 1974 (1974-03-27) claims 1-12 -----	1
A	DE 198 04 085 A (BOEHRINGER INGELHEIM) 5 August 1999 (1999-08-05) example 218 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2001

Date of mailing of the international search report

29/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willekens, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat ional Application No

PCT/EP 00/08773

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 1349118 A	27-03-1974	CH	550585 A	28-06-1974
		CH	571859 A	30-01-1976
		AT	323898 B	11-08-1975
		BE	781313 A	17-07-1972
		DE	2157844 A	24-05-1973
		FR	2135138 A	15-12-1972
		IT	1053512 B	10-10-1981
		NL	7204040 A, B	03-10-1972
		US	3973900 A	10-08-1976
DE 19804085 A	05-08-1999	AU	2720199 A	23-08-1999
		WO	9940072 A	12-08-1999
		EP	1060166 A	20-12-2000
		US	6114532 A	05-09-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/08773

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 349 118 A (COSMITAL FRIBOURG) 27. März 1974 (1974-03-27) Ansprüche 1-12 -----	1
A	DE 198 04 085 A (BOEHRINGER INGELHEIM) 5. August 1999 (1999-08-05) Beispiel 218 -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. Januar 2001	29/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Willekens, G
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. als Aktenzeichen

PCT/EP 00/08773

Im Rech rchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1349118	A 27-03-1974	CH	550585 A	28-06-1974
		CH	571859 A	30-01-1976
		AT	323898 B	11-08-1975
		BE	781313 A	17-07-1972
		DE	2157844 A	24-05-1973
		FR	2135138 A	15-12-1972
		IT	1053512 B	10-10-1981
		NL	7204040 A, B	03-10-1972
		US	3973900 A	10-08-1976
DE 19804085	A 05-08-1999	AU	2720199 A	23-08-1999
		WO	9940072 A	12-08-1999
		EP	1060166 A	20-12-2000
		US	6114532 A	05-09-2000